N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A-8348

Article principal

recouvrant en partie

La THESE présentée pour l'obtention du grade

de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

a L'UNIVERSITE DE PARIS VI

PAR M. JEAN PIERRE GIRAULT

Sujet de la thèse: CONTRIBUTION A L'ETUDE DE COMPOSES 1-4 DIFONCTIONNELS ET DE LEURS DERIVES HETEROCYCLIQUES.

soutenue le 6 mars 1973

devant la commission d'examen composée de:

M. P. MAITTE Président

M. J. LEVISALLES Examinateurs

M. J-J. BASSELIER "

M. G. DANA "

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544722_0021

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

Article principal

recouvrant en partie

La THESE présentée pour l'obtention du grade

de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

a L'UNIVERSITE DE PARIS VI

PAR M. JEAN PIERRE GIRAULT

Sujet de la thèse: CONTRIBUTION A L'ETUDE DE COMPOSES 1-4 DIFONCTIONNELS ET DE LEURS DERIVES HETEROCYCLIQUES.

soutenue le 6 mars 1973

devant la commission d'examen composée de:

M. P. MAITTE Président

M. J. LEVISALLES Examinateurs

M.J-J. BASSELIER "

M. G. DANA "

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tetrahedron. Vol. 29, pp. 413 to 418. Pergamon Press 1973. Printed in Great Britain

SUBSTITUTIONS ELECTROPHILES SUR LES HETEROCYCLES PENTAGONAUX—II[1]

ROLE DES FACTEURS STERIQUES DANS LES REACTIONS D'ACYLATION DU PHENYL-2 METHYL-5 THIOPHENE

J. P. GIRAULT†

Laboratoire de chimie organique structurale, Universite Paris VI, 8, rue Cuvier, 75005 Paris

(*Received in France* 22 *July* 1972; *Received in the UK for publication* 25 *September* 1972).

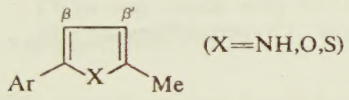
Résumé—L'orientation des réactions d'acylation sur les pôles β et β' du phényl-2 méthyl-5 thiophène permet de mettre en évidence l'antagonisme des effets stériques et électroniques sur un tel substrat. La régiospécificité de la réaction peut alors être contrôlée par un choix judicieux des conditions de la réaction, (notamment le catalyseur et le solvant), ce qui rend possible la synthèse sélective des diverses cétones attendues.

Discussion des mécanismes et des propriétés spectroscopiques.

Abstract—Antagonism of steric and electronic effects is shown by the orientation on the β and β' reaction sites of 2-phenyl 5-methyl thiophene in acylation reactions. The regiospecificity of the reaction can be controled by the appropriate choice of catalyst and solvent which allows selective synthesis of the expected ketones.

Mechanism and spectroscopic properties are discussed.

Dans une précédente note,[1] nous avons souligné combien l'orientation des réactions d'acylation sur les pôles β ou β' des substrats ci-dessous est fluctuante selon la nature des agents acylants, des catalyseurs, et des solvants utilisés.



(X=NH,O,S)

Dans le but d'évaluer l'importance des différents facteurs qui déterminent l'orientation de ces réactions, nous examinerons dans le présent mémoire, le comportement d'un substrat particulier **1** (X=S, Ar=Ph) vis à vis de divers agents acylants.

En effet, selon le choix du réactif électrophile, le phényl-2 méthyl-5 thiophène **1**, conduit à deux composés carbonylés en β, **2** ou en β', **3** en proportions variables.

Nous montrerons également l'importance du choix du catalyseur et du solvant sur l'orientation de la réaction.

†Ce mémoire constitue une partie de la thèse de Doctorat es-sciences physiques de M. J. P. Girault.

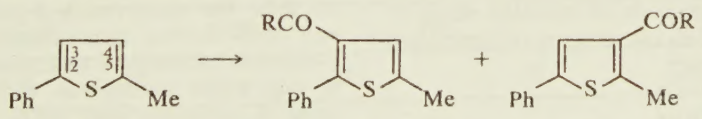
RESULTATS

Rôle du catalyseur et de l'encombrement stérique de l'agent acylant sur l'orientation de la réaction

Sauf avec R=t-Bu, nous avons effectivement obtenu dans tous les cas étudiés (R=H, Me, i-Pr, Ph) un mélange de deux dérivés carbonylés auxquels nous avons attribué les structures **2** ou **3** par étude des propriétés spectroscopiques ou par identification avec un produit connu (partie expérimentale).

Les cétones de type **2** et **3** sont aisément séparables par cristallisation ou par CPV sur une colonne de silicone S.E. 30. La composition du mélange réactionnel, dosé par RMN et CPV, est indépendante du taux de conversion des réactifs et aucun produit secondaire, ni résine n'ont été observés. En outre chacune des cétones isomères pures est stable dans le milieu réactionnel, la réaction est donc sous contrôle cinétique.

L'acylation par le chlorure de pivaloyle (R=t-Bu) conduit à un composé unique dont le spectre IR, et la formule brute montrent qu'il ne comporte pas de groupe carbonyle; le spectre UV, comparable à celui du produit de départ **1** et le spectre de RMN montrent qu'il s'agit du dérivé alcoylé en 4, 4. Ce comportement anormal du chlorure de pivaloyle



1

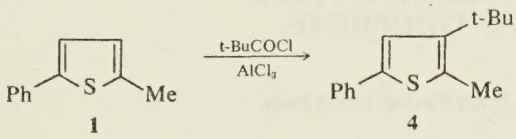
a: R=H
b: R=Me

2

c; R = *i*Pr
d; R = Ph

3

est connu mais n'est pas général.[2] Il semble se produire lorsque le carbure aromatique antagoniste n'est pas assez réactif pour piéger avant sa décomposition, le complexe électrophile formé par action de $AlCl_3$ et t-BuCOCl.



1 4

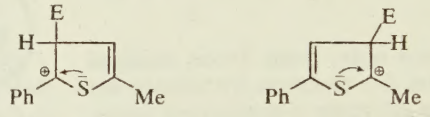
Les résultats mentionnés dans le Tableau 1 ont été obtenus dans des conditions standard, en utilisant CH_2Cl_2 comme solvant. Nous avons utilisé en particulier un mélange environ équimolaire des trois réactifs.

Si l'on examine les résultats obtenus en utilisant $AlCl_3$ comme catalyseur, on observe une augmentation régulière dans la formation de la cétone 3 par rapport à 2 lorsque le groupe R devient plus volumineux; le groupe Ph réagit à peu près comme i-Pr. Nous avons mentionné pour mémoire le cas où R=t-Bu bien qu'il s'agisse d'une alcoylation et non d'une acylation: le résultat obtenu est en effet cohérent avec l'idée que le réactif électrophile présente dans ce cas un encombrement maximum. Il apparait donc que la pôle β' est plus accessible au point de vue stérique que le pôle β.

La même observation globale peut être faite dans le cas du deuxième catalyseur utilisé, $SnCl_4$, en ce qui concerne les trois premier cas. On remarque de plus que, par rapport au résultat correspondant avec $AlCl_3$, la forme 3 est obtenue de façon plus importante. On sait en effet que $SnCl_4$ donne par addition avec les agents acylants utilisés un complexe électrophile présentant un volume moléculaire supérieur à celui du réactif formé par action de $AlCl_3$.[3] Les interactions stériques sont donc accrues par rapport au cas de $AlCl_3$, ce qui favorise l'orientation de la réaction vers le pôle β', moins encombré.

En revanche, $SnCl_4$ ne donne pas de complexe d'addition avec le chlorure de benzoyle qui se comporte alors comme un réactif peu encombrant.[4] En ce qui concerne le chlorure de pivaloyle la gêne stérique est si importante que la réaction, déjà lente dans le cas c (R=i-Pr), devient entièrement empêchée (essais négatifs à 80° pendant 18 h).

En conclusion, on peut dire que, en l'absence d'une gêne stérique importante introduite par le réactif électrophile, le pôle β, voisin du Ph, est le site le plus réactif de la molécule. Ceci est interprétable en admettant que l'état de transition de la réaction ressemble fortement à l'un ou l'autre des complexes σ suivants:



$\sigma(\beta)$ $\sigma(\beta')$

Le complexe $\sigma(\beta)$ dans lequel la charge $\oplus$ est délocalisée sur le Ph est plus stable que $\sigma(\beta')$ stabilisé seulement par l'hyperconjugaison du

Tableau 1.

R=	Catalyseur*	Agent acylant	% isomère 2		% isomère 3		Taux de conversion %	
			$SnCl_4$	$AlCl_3$	$SnCl_4$	$AlCl_3$	$SnCl_4$	$AlCl_3$
a H—	$SnCl_4$	Cl_2CH—OMe	80		20		80	
	$AlCl_3$	Cl_2CH—OMe		89		11		80
b Me—	$SnCl_4$	Ac_2O	23		77		95	
	$AlCl_3$	Ac_2O		84		16		20
c i-Pr	$SnCl_4$	RCOCl	11		89		20	
	$AlCl_3$	RCOCl		39		61		20
t-Bu	$SnCl_4$	RCOCl	—		—		0	
	$AlCl_3$	RCOCl		(0)		(100)†		(60)†
d Ph—	$SnCl_4$	RCOCl	75		25		75	
	$AlCl_3$	RCOCl		37		63		20

*Température ambiante, pendant 90 min pour $AlCl_3$ et 18 h pour $SnCl_4$.
†Réaction anormale (voir texte).

méthyle. L'énergie d'activation correspondante sera donc plus faible sauf si les interactions stériques Ph ↔ E^+ deviennent excessives et de ce fait orientent la réaction vers le coté le plus dégagé de la molécule. La réaction passe alors d'un contrôle par les effets électroniques à un contrôle par les effets stériques, et dans le cas présent ces deux effets apparaissent antagonistes.

Il faut ici faire deux remarques importantes concernant la nature de l'agent acylant et de la quantité de catalyseur employée.

(a) Des essais d'acétylation effectués avec le chlorure ou avec l'anhydride acétique ont montré que, dans un solvant donné (benzène) et pour un catalyseur donné ($SnCl_4$ ou $AlCl_3$), le cours de la réaction n'est pas modifié (même degré d'avancement, même composition du mélange des cétones 2 et 3). Dans le cas particulier de la formylation, signalons que le réactif de Vilsmeir et Haack ne donne lieu à aucune réaction, même dans le diméthylformamide à 120°.[1]

(b) Nous avons utilisé systématiquement un rapport molaire constant en catalyseur. En effet avec une quantité double de $AlCl_3$, le rapport des isomères 3/2 décroit notablement. Ainsi pour R=i-Pr, nous avons obtenu, dans le CH_2Cl_2 à 23°, les résultats suivants:

$\frac{AlCl_3}{RCOCl} = 1$ 39% isomère 2c + 71% isomère 3c (Rdt 20%)

$\frac{AlCl_3}{RCOCl} = 2$ 60% isomère 2c + 40% isomère 3c (Rdt 75%)

Ces modifications pourraient être mises en relation avec la formation éventuelle d'un cétène conformément à des observations effectuées dans des circonstances analogues.[5]

Rôle du solvant

Nous avons comparé principalement le benzène et le CH_2Cl_2. Le sulfure de carbone donne des résultats intermédiaires, généralement voisins de ceux du CH_2Cl_2.

D'une façon générale, l'utilisation du benzène favorise la formation de la cétone 3 (Tableau 2).

Ces variations sont interprétables par la solvatation du complexe électrophile par des molécules de benzène. Il en résulte alors une augmentation de son volume moléculaire, qui favorise la réaction du côté le plus accessible de la molécule.

Nous avons essayé d'accentuer cet effet en utilisant le mésitylène comme solvant dans une réaction d'acétylation. Les interactions solvant—complexe électrophile deviennent telles que la réaction principale n'est plus observée. Il semblerait même qu'elle se porte sur le solvant.

Tableau 2.

R	Catalyseur	Agent acylant	% d'isomère 3 Benzène	% d'isomère 3 CH_2Cl_2
a: H	$SnCl_4$	Cl_2CHOCH_3	20	20
b: Me	$SnCl_4$	Ac_2O	88	77
	$AlCl_3$	Ac_2O	28	16
c: i-Pr	$SnCl_4$	i-PrCOCl	95	89
	$AlCl_3$	i-PrCOCl	73	61
d: Ph	$SnCl_4$	PhCOCl	27	25
	$AlCl_3$	PhCOCl	75	63

CONCLUSION

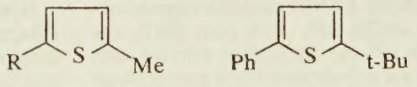
Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence l'antagonisme des effets stériques et électroniques contrôlant l'orientation des réactions d'acylation sur les pôles β et β' du phényl-2 méthyl-5 thiophène.

Il faut souligner que cet antagonisme peut être mis à profit pour orienter à volonté et trés efficacement la réaction dans un sens ou dans l'autre par un choix judicieux des conditions expérimentales.

Exemples:

Acétylation par $SnCl_4$ dans le benzène:
88% d'isomère 3b
Acétylation par $AlCl_3$ dans CH_2Cl_2:
84% d'isomère 2b
Benzoylation par $SnCl_4$ dans le benzène:
75% d'isomère 2d
Benzoylation par $AlCl_3$ dans CH_2Cl_2:
75% d'isomère 3d
Isobutyrylation par $SnCl_4$ dans le benzène:
95% d'isomère 3c
Isobutyrilation par $AlCl_3$ dans CH_2Cl_2:
60% d'isomère 2c

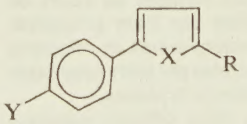
Une telle possibilité d'orientation n'existe probablement pas avec des substrats comme



R=Et; i-Pr

les effets concordant à orienter la réaction vers le même pôle.

L'étude détaillée de chacun des deux effets pris séparement est en cours sur des substrats du type



par variation de chacun des substituants Y ou R.

En ce qui concerne le mécanisme de la substitution électrophile, nous avons pu interpréter les phénomènes observés en attribuant à l'état de transition de la réaction une structure voisine du complexe σ de Wheland. En effet on peut admettre[6] une telle structure en raison de la faible réactivité du sustrat thiophènique **1**. Cette faible réactivité est révélée par la réaction de formylation de Vilsmeir et Haack (essais négatifs, même à 120°) ou par la réaction avec le chlorure de pivaloyle (perte du CO).

Les interessantes propriétés spectroscopiques des cétones isomères obtenues, seront discutées dans la partie expérimentale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ont été effectués sur un spectrographe Varian A-60 (TMS en référence interne, échelle δ) en solution à 10% dans $CDCl_3$ ou CCl_4. Les points de fusion sont non corrigés. Tous les composés pour lesquels le mot "Analyse" est indiqué, suivi d'une formule moléculaire explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0{\cdot}2\%$ au plus pour C et H et à $\pm 0{\cdot}4\%$ pour S.

Les formules brutes ont été déterminées par analyse et (ou) par spectrographie de masse (SM) à basse énergie (7·5 ev) (spectrographe Hitachi Perkin-Elmer RMU-6E .MS).

Les dosages par chromatographie gazeuse ont été effectuées sur un appareil Varian Hi-fi 1200 à détecteur à ionisation de flamme avec une colonne de 3m à 15% de silicone SE-30 sur chromosorb W. L'étalonnage de l'appareil étant réalisé par injection de mélanges synthétiques des produits de réaction.

Les spectres UV ont été enregistrés sur un appareil Spectralux à double faisceau (S.A.F.A.S., Monaco).

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 137G (polystyrène en référence) en film liquide ou en solution à 10% dans CCl_4 ou $CHCl_3$.

Préparation du phényl-2 méthyl-5 thiophène **1**. Par cyclisation en présence de P_2S_5 de la phénacyl-acétone suivant la méthode de Paal[7] (Tableau 3).

Technique d'acylation. Nous avons invariablement utilisé le mode opératoire consistant à ajouter lentement le catalyseur ($AlCl_3$ ou $SnCl_4$) à une solution de 0·5 g du thiophène **1** (2·88 mM) et de l'agent acylant (gem.dichloro diméthyl éther,[8] chlorure d'acide ou anhydride 3 mM) dans 10 ml du solvant choisi. Le tout est agité vigoureusement à la température de 20–23°, (18 h pour $SnCl_4$ cas **b**, **c**, **d**, 4 h pour **a** et 1 h 30 pour $AlCl_3$ dans tous les cas). Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé puis la phase organique est traitée de façon habituelle et le produit brut de la réaction est analysé par CPV. Les produits sont purifiés soit par cristallisation fractionnée soit par CPV préparative sur un appareil Varian Areograph A-90 avec une colonne de 1·5 m à 30% de silicone SE-30 sur chromosorb W.

Classification des cétones en deux séries et attribution des structures. Les deux cétones formées au cours de l'acylation peuvent être identifiées par leurs propriétés physiques qualitatives (cristallisation, temps de rétention en CPV) et leurs structure démontrées par leurs propriétés spectroscopiques, bien différenciées et typiques.

L'expérience montre que les deux cétones isomères (initialement identifiées par leurs propriétés spectroscopiques) sortent toujours dans le même ordre en CPV sur colonne de silicone SE-30: c'est toujours l'isomère **3** qui a le temps de rétention le plus long. De plus cet isomère cristallise généralement (sauf pour R=i–Pr) dans le mélange brut des deux cétones, même lorsqu'il n'est pas prédominant. C'est ainsi que Demerseman[9] a isolé l'isomére **3d** (F = 129°) présent à peu près à 40% dans un mélange obtenu en utilisant CS_2 comme solvant et $AlCl_3$ comme catalyseur. Il a démontré sa structure par voie chimique.[9] Cette référence confirme les structures attribuées par examen des spectres de RMN.

La comparaison des spectres de RMN permet de mettre en évidence quatre arguments concordants pour l'attribution des structures (Tableau 3).

(a) existence d'un couplage $J_{H(4)CH_3(5)} = 1{\cdot}2$ Hz pour les isomères **2** (couplage de type allylique ^4J), alors que $J_{H(3)CH_3(5)} \simeq 0$ pour les isomères **3** (couplage ^5J).[10a]

(b) déplacement chimique du méthyle en 5. L'alternance des charges due à la conjugaison du carbonyle avec la double liaison 4–5 dans l'isomère **3** produit un déblindage supplémentaire du méthyle en 5 et son déplacement vers les bas champs (également effet d'anisotropie possible du carbonyle voisin), alors que pour les cétones **2**, il continue d'apparaître à la même position que dans le produit de départ.[10b]

(c) déplacement chimique des protons du groupe COR. Ces protons apparaissent à champs plus haut pour les isomères **2** que pour les isomères **3**. Ceci est à mettre en rapport avec la déconjugaison des cycles observable en UV (voir plus loin) pour les isomères **2**. La présence du groupe volumineux RCO en ortho du phényle oblige ce dernier à adopter une position perpendiculaire au thiophène donc à orienter son axe vers le groupe RCO.

(d) Dans les isomères **2** le phényle apparait toujours sous forme d'un singulet fin alors que pour les isomères **3** il apparait sous forme d'un massif large. Ceci peut être également mis en rapport avec la déconjugaison des deux cycles dans les isomères **2**.

L'étude des spectres UV confirme les attributions précédentes. Chacune des cétones formées du type **2** ou **3** constitue un chromophore croisé de nature différente. Dans les cétones du type **2** le carbonyle est conjugué à un système styrénique. Au contraire, dans les cétones du type **3**, le carbonyle est conjugué à une double liaison. Donc dans le premier cas nous avons un chromophore croisé où le groupe styrène est en position d'épiconjugaison; dans le deuxième cas, c'est seulement la double liaison qui est épiconjuguée et le carbonyle n'est pas conjugué au groupe styrène.

Il est donc normal que les cétones **3** présentent un spectre UV voisin de celui du produit de départ et que les cétones **2** soient des systèmes plus conjugués. On vérifie que les cétones **2** présentent une première bande vers 300 nm et les cétones **3** vers 285 nm seulement. Le léger déplacement hypsochrome de cette dernière bande par rapport au carbure de départ peut être attribué à l'effet attracteur du groupe COR (inverse du t–Bu dans **4**).

De façon apparemment paradoxale la valeur observée pour ϵ de la cétone **2** est plus faible que pour **3** (aussi bien entre les premières bandes qu'entre les secondes). Ceci tient évidemment à l'empêchement stérique de conjugaison (entre les deux cycles d'une part, entre le thiophène et le carbonyle d'autre part) existant dans les cétones **2**.

Nous avons ainsi obtenu:

formyl-3 phényl-2 méthyl-5 thiophène **2a**. Analyse, $C_{12}H_{10}OS = 202$; SM (70 eV): 202(M^+)(100); 201(M-1)(96); 173(M-29)(44).

Tableau 3. Description des dérivés du phényl-2 méthyl-5 thiophène (1)

composés	état physique	formule brute	$\nu C{=}O\ cm^{-1}$	λ nm (ϵ)	δ en ppm	
1	F = 49–51° (EtOH)	$C_{11}H_{10}S$ = 174[a]	—	290·5(17000) cyclohexane	δH(3) = 7·03,d, δH(4) = 6·64,sp, δCH_3(5) = 2·49,d,	$J_{H(3)H(4)}$ = 3·5 Hz $J_{H(4)CH_3}$(5) = 1·1 Hz (CCl_4)
4	liq.	$C_{15}H_{18}S$ = 230[b]	—	296(13850) cyclohexane	δH(3) = 7·10,s, δCH_3(5) = 2·50,s, δCH_3(t–Bu) = 1·33,s,	(CCl_4)
2a R=H	liq.	$C_{12}H_{10}OS$ = 202[a,b]	1678	308·5(6150) 262·5(9280) 239(16900) EtOH	δH(4) = 7·25,m, δCH_3(5) = 2·52,d, δCHO = 9·80,d, $\delta\Phi$ = 7·48,s,	$J_{H(4)CH_3(5)}$ = 1·1 Hz $J_{H(4)CHO} \leq$ 0·4 Hz (CCl_4)
3a R=H	F = 84°	$C_{12}H_{10}OS$ = 202[b]	1680(CCl_4)	285(11400) 253(27000) EtOH	δCH_3(5) = 2·78,s, δCHO = 10·01,s, δPh et H(3) = 7·3 à 7·8,m,	($CDCl_3$)
2b R=Me	liq.	$C_{13}H_{12}OS$ = 216[b]	1668	298·5(5300) 256·5(9300) 227(13800) EtOH	δH(4) = 7·16,q, δCH_3(5) = 2·46,d, δCH_3CO = 2·13,s, δPh = 7·43,s,	$J_{H(4)CH_3(5)}$ = 1·2 Hz ($CDCl_3$)
3b R=Me	F = 69°	$C_{13}H_{12}OS$ = 216[a]	1678(CCl_4)	285(11500) 250·5(27300) EtOH	δCH_3(5) = 2·70,s, δCH_3CO = 2·42,s, δPh et H(3) = 7·1 à 7·6,m,	(CCl_4)
2c R=i–Pr	liq.	$C_{15}H_{16}OS$ = 244[a]	1680	298·5(5550) 255*(8550) 236(12200) EtOH	δH(4) = 7·07,q, δCH_3(5) = 2·47,d, $\delta CH{-}(CH_3)_2$ = 2·90,sp, $\delta(CH_3)_2{-}CH$ = 1·01,d, δPh = 7·42,s,	$J_{H(4)CH_3(5)}$ = 1·2 Hz $J_{(CH_3)_2CH}$ = 6·7 Hz ($CDCl_3$)
3c R=i–Pr	liq.	$C_{15}H_{16}OS$ = 244[a]	1675	285·5(12200) 251(26500) EtOH	δCH_3(5) = 2·75,s, $\delta CH{-}(CH_3)_2$ = 3·35,sp, $\delta(CH_3)_2{-}CH$ = 1·20,d, δPh et H(3) = 7·3 à 7·8,m,	$J_{CH-(CH_3)_2}$ = 6·8 Hz ($CDCl_3$)
2d R=Ph	liq.	$C_{18}H_{14}OS$ = 278[b]	1655	321·5(3760) 259(20800) EtOH	δH(4) = 6·98,q, δCH_3(5) = 2·46,d, δPh = 7·1 à 7·5 (8 protons) et 7·7 à 8·0 (2 protons Ph(R))	$J_{H(4)CH_3(5)}$ = 1·1Hz ($CDCl_3$)
3d[a] R=Ph	F = 129° (EtOH)	$C_{18}H_{14}OS$ = 278[a]	1652(CCl_4)	290(16000) 259·5(31200)	δCH_3(5) = 2·65,s, δPh et H(3) = 7·2 à 7·7 (9 protons) et 7·8 à 8·1 (2 protons Ph(R)),m,	($CDCl_3$)

[a]Analyse.
[b]Spectre de masse (7·5 eV) M^+, et intensité de son amas isotropique.
*Inflexion.

formyl-4 *phényl*-2 *méthyl*-5 *thiophène* **3a**. SM (70 eV): 202(M^+)(100); 201(M-1)(49); 173(M-29)(59).

acétyl-3 *phényl*-2 *méthyl*-5 *thiophène* **2b**. SM (70 eV): 216(M^+)(58); 201(M-15)(100).

acétyl-4 *phényl*-2 *méthyl*-5 *thiophène* **3b**. Analyse $C_{13}H_{12}OS$ = 216.

isobutyryl-3 *phényl*-2 *méthyl*-5 *thiophène* **2c**. Analyse $C_{15}H_{16}OS$ = 244.

isobutyryl-4 *phényl*-2 *méthyl*-5 *thiophène* **3c**. Analyse $C_{15}H_{16}OS$ = 244.

benzoyl-3 *phényl*-2 *méthyl*-5 *thiophène* **2d**. SM (70 eV): 278(M^+)(47); 277(M-1)(32); 201(M-77)(46); 77(100).

benzoyl-4 *phényl*-2 *méthyl*-5 *thiophène* **3d**.[9] Analyse $C_{18}H_{14}OS$ = 278.

t-butyl-4 *phényl*-2 *méthyl*-5 *thiophène* **4**. Le spectre de RMN révéle l'absence de couplage du méthyle en 5 avec le proton de l'hétérocycle et des déplacements chimiques typiques des dérivés substitués en 4 (Tableau 3). De plus, le spectre UV est analogue à celui du produit de départ. Le faible effet bathochrome observé peut être attribué à l'effet inductif du groupe alcoyle en 4 (alors que ce même groupe, en position 3 donnerait au contraire un effet de déconjugaison important). L'abaissement de ϵ observé est alors simplement attribué à l'effet de contrefort du groupe t-Bu. SM (70 eV): 230(M^+)(46·5); 215(M-15)(100).

BIBLIOGRAPHIE

[1]G. Dana, P. Scribe et J. P. Girault, *C.R. Acad. Sci., Paris* C, 275, 49 (1972).

[2]R. O. C. Norman et R. Taylor, *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 176 (1965).

[3]M. Croisy-Delcey, P. Jacquignon et N. P. Buu-Hoi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1084 (1972).

[4]F. R. Jensen et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3039 (1958); R. Corriu, M. Dore et R. Thomassin, *Tetrahedron* **27**, 5601 (1971).

[5]R. Corriu, M. Dore et R. Thomassin, *Ibid.* **27**, 5819 (1971).

[6]G. A. Olah et S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6964 (1971).

[7]C. Paal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **18**, 367 (1885).

[8]A. Rieche, H. Gross et E. Höft, *Chem. Ber.* **93**, 88 (1960).

[9]P. Demerseman, N. P. Buu-Hoï, et R. Royer, *J. Chem. Soc.* 4193 (1954).

[10a]R. A. Hoffman et S. Gronowitz, *Arkiv Kemi* **16**, 563 (1961);

[b]S. Gronowitz et R. A. Hoffman, *Ibid.* **16**, 539 (1961); *Intra-Sciences Chemistry Reports*, Santa Monica, California, Vol. 2, 4,383 (1968).